

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L77: Entry 2 of 2

File: DWPI

Feb 9, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-076863

DERWENT-WEEK: 198711

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gas impermeable moulded sintered ceramic - comprises silicon nitride or carbide coated with silicate glass film, and has high corrosion resistance to aluminium melt

PATENT-ASSIGNEE: JAPAN METALS & CHEM CO LTD (NIES)

PRIORITY-DATA: 1985JP-0167775 (July 31, 1985)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 62030681 A	February 9, 1987		006	
<input type="checkbox"/> JP 92049515 B	August 11, 1992		005	C04B041/86

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 62030681A	July 31, 1985	1985JP-0167775	
JP 92049515B	July 31, 1985	1985JP-0167775	
JP 92049515B		JP 62030681	Based on

INT-CL (IPC): C04B 41/86

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62030681A

BASIC-ABSTRACT:

Ceramic comprises either Si₃N₄ or SiC material, used in contact with Al melt, and coated with silicate glass film. Ceramic powder (suspension of Si₃N₄, BN, TiB₂, etc. in borosilicate glass film) with small wettability to Al melt is dispersed in the coated film.

USE - Coated film is not delaminated even if repeatedly dipped in Al melt. Because of its extremely small wettability for Al melt, the corrosion resistance is improved. The moulded body is useful as material for a protecting tube for heater dipped in Al melt, feed pipe for melt for casting Al melt under low pressure, etc.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62030681A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-30681

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月9日

C 04 B 41/86

7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 非通気性セラミック焼結成形体とその製造方法

⑯ 特 願 昭60-16775

⑰ 出 願 昭60(1985)7月31日

⑱ 発 明 者 南 澤 正 敏 群馬県山田郡大間々町大字上神梅205-33-49

⑲ 発 明 者 坂 井 長 治 群馬県山田郡大間々町大字大間々1727-3

⑳ 出 願 人 日本重化学工業株式会社 東京都中央区日本橋小網町8番4号

㉑ 代 理 人 弁理士 村田 政治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非通気性セラミック焼結成形体とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Al 溶湯と接触する状態で用いられる Si_3N_4 質、 SiO_2 質のいずれか少なくとも1種よりなり、
建膜ガラス質被膜により被覆されてなる非通気性セラミック焼結成形体において、
前記 Al 溶湯に対して濡れ性の小さいセラミック粉末が前記被膜中に分散されていることを特徴とする通気性セラミック焼結成形体。
2. 前記被膜中に分散されているセラミック粉末は、 Si_3N_4 、BN、 TiB_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ の1種または2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非通気性セラミック焼結成形体。
3. 前記被膜中に分散されているセラミック粉末の、粒径は $0.1 \sim 20 \mu m$ であることを特徴

とする特許請求の範囲第1項あるいは第2項記載の非通気性セラミック焼結成形体。

4. 前記被膜中に分散されているセラミック粉末の含有量は、被膜中の建膜ガラス100重量部に対し20重量部以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の非通気性セラミック焼結成形体。
5. 前記建膜ガラス質被膜は、その熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 、またその軟化温度が $700^\circ C$ 以上のほう建膜ガラス質被膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の非通気性セラミック焼結成形体。
6. Al 溶湯と接触する状態で用いられる Si_3N_4 質、 SiO_2 質のいずれか少なくとも1種よりなり、
建膜ガラス質被膜により被覆されてなる非通気性セラミック焼結成形体の製造方法において、
前記セラミック焼結成形体の表面に、前記

Al 溶湯に対して濡れ性の小さいセラミックス粉末と珪酸ガラス質粉末を溶媒に懸濁させたスラリーを塗布した後、焼成することを特徴とする非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

7. 前記被膜中に分散されているセラミックス粉末は、 Si_3N_4 、BN、 TiB_2 、 TiO 、 ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ の1種または2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

8. 前記被膜中に分散されているセラミックス粉末の、粒径は $0.1 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする特許請求の範囲第6あるいは7項記載の非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

9. 前記珪酸ガラス質被膜中に分散されているセラミックス粉末の含有量は、珪酸ガラス質粉末100重量部に対し20重量部以下であることを特徴とする特許請求の範囲第6～8項の

特徴とする非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

12. 前記被膜中に分散されているセラミックス粉末は、 Si_3N_4 、BN、 TiB_2 、 TiO 、 ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ の1種または2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

13. 前記被膜中に分散されているセラミックス粉末の、粒径は $0.1 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする特許請求の範囲第10あるいは12項記載の非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

14. 前記被膜中に分散されているセラミックス粉末の含有量は、珪酸ガラス質粉末100重量部に対し20重量部以下が含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第11～13項のいずれかに記載の非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

15. 前記珪酸ガラス質粉末は、その熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 、またその

いずれかに記載の非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

10. 前記珪酸ガラス質粉末は、その熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 、またその軟化温度が $700^{\circ}C$ 以上の珪酸ガラス質粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第6～9項のいずれかに記載の非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法。

11. Al溶湯と接触する状態で用いられる Si_3N_4 質、 SiO 質のいずれか少なくとも1種よりなり、

珪酸ガラス質被膜により被覆されてなる非通気性セラミックス焼結成形体の製造方法において、

前記セラミックス焼結体の表面に、珪酸ガラス質粉末を溶媒に懸濁させたスラリーを塗布した後、さらに前記Al溶湯に対して濡れ性の小さいセラミックス粉末の単独またはこれに珪酸ガラス質粉末を混合したものを溶媒に懸濁させたスラリーを塗布し、焼成することを

軟化温度が $700^{\circ}C$ 以上の珪酸ガラス質粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第11～14項のいずれかに記載の非通気セラミックス焼結成形体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、Al溶湯に浸漬して使用される Si_3N_4 質および/または SiO 質よりなる反応焼結成形体とその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、Al溶湯用浸漬ヒータの保護管、Al溶湯低圧鋳造機用給湯管（以下ストークと称す）等）に使用される材料はセラミックス被覆された鋼鉄が用いられている。

しかし、前記鋼鉄は使用中に被覆部分が損傷あるいははく離して鋼鉄中の鉄分がAl溶湯に混入することがあり、最近では、 SiO 質、 Si_3N_4 質、 ZrO_2 質等のセラミックス材料が使用されている。

ところで、 Si_3N_4 質、 SiO 質の成形体を得る方法として、反応焼結法、常圧焼結法、ホットプレ

ス法が知られているが、前記常圧焼結法、ホットプレス法は成形性、加工性が悪く、また寸法精度を出しにくいといった欠点を有している。また反応焼結法によれば、複雑な形状の焼結成形体を得ることができることが知られている。

しかしながら反応焼結成形体は開孔率が大きく、特に Si_3N_4 および/または SiO 質反応焼結体にあつては10~15%の開孔率を有する。前記開孔率を減少させるため下記の諸方法が提案されている。

特公昭38-145号及び特公昭41-4961号に記載の発明によれば、 SiC 、 TiC 、 ZrO 等の炭化物製品の表面にけい酸アルカリ、あるいはこれに硼砂、硼酸等の有機又は無機酸混合したものを塗布した後、加熱処理を施してガラス質の下地層を形成させ、次いで前記下地層に Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ 、 Cr_2O_3 等の耐熱材料を夾着封して中間層を形成し、さらに最上層として、 SiO_2 、 GaO 、 ZnO 、 BeO 等の酸化物層を形成させる方法が知られている。

に浸漬した場合、熱衝撃により被膜層がはく離するという欠点を有していた。

また、特開昭54-142219号及び特開昭56-92170号に記載された発明によれば反応焼結 Si_3N_4 に Si 、 Al 、 Mg 、 Zr 等の無機塩あるいは有機塩の溶液を含浸させることは容易には行われないので、気密性改善のための効果はほとんどなく、かつ仮りに含浸されたものでも Si_3N_4 焼結体との熱膨張係数が異なるため熱衝撃によりはく離しやすいという欠点がある。

また、特開昭58-130175号に記載された発明の材料は、上記同様に気孔への含浸は充分には行われず、また BN 系等のセラミックコート材を塗布しても使用中にその気密性は著しく低下する欠点を有していた。

また、特開昭55-22424号に記載された発明の低圧製造法を用いたストークは、その表面にタル等の炭素質物質またはコロイド状の無機質材料を含浸、焼成および施釉のいずれか1種、あるいは2種以上の処理が施されてなるストークであり、得

特開昭54-142219号及び特開昭56-92170号記載の発明によれば、反応焼結 Si_3N_4 質成形体の空隙部分に、 Si 、 Al 、 Mg 、 Zr 等の無機塩あるいは有機塩の溶液を含浸させ、その後焼成を施す方法が知られている。

特開昭58-130175号記載の発明により、多孔質の SiC 質、 Si_3N_4 質成形体の気孔中に Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiO の微粉を含浸させた後、 BN 系コート材を被覆してなる熔融金属浸漬用耐食材料が提案されている。

特開昭55-22424号記載の発明により Al_2O_3 質、 ZrO_2 質、 SiC 質の耐火材料の表面に炭素質材料、無機質材料の1種又は2種以上を含浸、焼成および施釉の処理のいずれか1種あるいは2種以上の処理を施したストークが提案されている。

(本発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来知られている特開昭38-145号及び特公昭41-4961号に記載された発明によれば、被膜が下地層、中間層、上層に分かれているためかかる被膜が施されてなる製品を溶着

られたストークの表面被膜は、釉が塗布・焼成されてなるものは被膜が2層よりなり、前記2層被膜の熱膨張係数の異なることにより互に剥離しやすく、一方コロイド状無機材料のみを含浸させることは容易には行われず気密性改善のための効果はほとんどなく、また炭素質物質を含浸させてなるものは容易に酸化され、気密性がそこなわれるという欠点がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記従来技術の欠点を除去改善することを目的とするものであり、特許請求の範囲に記載した非通気性セラミック焼結成形体とその製造方法を提供することにより、前記目的を達成することができる。

すなわち Al 溶着と接触する状態で用いられる Si_3N_4 質、 SiC 質のいずれか少なくとも1種よりなり、

珪酸ガラス質被膜により被覆されてなる非通気性セラミック焼結成形体において、

前記 Al 溶着に対して潤れ性の小さいセラミッ

ク粉末が前記被膜中に分散されていることを特徴とする非通気性セラミック焼結成形体とその製造方法に関するものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明者等は、まず、 Si_3N_4 および/または SiO 質反応焼結成形体の通気性をなくすために従来知られている珪酸ガラス質の被膜で前記反応焼結成形体の表面を覆う方法について検討した。

すなわちガラス質中の塩基性成分 (Na_2O , K_2O , CaO , MgO …), 酸性成分 (SiO_2), 両性成分 (Al_2O_3 , B_2O_3) の量を種々変化した混合粉末のスラリーを反応焼結成形体に塗布した後焼成を行ない、生成したガラス質被膜の状態について観察したところ、アルカリ成分が少なく、かつ硼酸 (B_2O_3) を含有するガラス質被膜が反応焼結成形体との間に中間層を形成させて強固な結合を与えることがわかった。しかし、このようにガラス化させつつ同時に被膜を施す方法によれば前記混合粉末中の溶解温度が低く、かつ低粘性の B_2O_3 成分は、焼成の際他の混合粉末成分と共融する以

前に単独状態で溶解して成形体の気孔中に浸透し、成形体そのものの耐熱衝撃性を低下させ、熱衝撃による亀裂が発生しやすいことが判明した。そこでこれらの成分を予め溶解してフリットしたほう珪酸ガラス粉末を使用したところ、成形体の耐熱衝撃性を損わずかつ付着力の強い被膜を施すことができることを新規に知見した。

さらに本発明者等はほう珪酸ガラス粉末のうち Si_3N_4 質成形体用のものとしては熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 、 SiO 質成形体のものとしては熱膨張係数が $2.5 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ であるような組成を有するほう珪酸ガラス粉末が反応焼結成形体の被膜として最も好ましいことを見出した。その理由は前記ほう珪酸ガラス粉末の熱膨張係数が反応焼結成形体の熱膨張係数と若しくは異なると、被膜がはく離するといふ問題点があるので、前記熱膨張範囲内でかつ、反応焼結体との、熱膨張係数が同じか又は成形体に適度な圧縮応力加わるように若干小さくすることが好ましく、熱膨張係数を大きくすると焼成

時に、被膜の表面に亀裂が発生したり、 Al 溶湯に浸漬時に被膜がはく離するので好ましくなく、またほう珪酸質粉末のうちでも一般に熱膨張係数の小さいものほどその軟化点が上昇するので、この点からも熱膨張係数の若干小さいほう珪酸質粉末を用いて被膜を施すことが望ましいためである。なおほう珪酸質ガラスの軟化温度は、 Al 溶湯の温度より高いことが必要であり、少なくとも 700℃以上望ましくは 800℃以上であることが好ましい。

以上の結果に基づいて、特定成分のほう珪酸ガラスを反応焼結成形体に被覆したものを Al 溶湯に浸漬する試験を繰返し行なつた結果、被膜のはく離、亀裂はなくなつたが、 Al 溶湯に長時間浸漬すると前記 Al 溶湯とほう珪酸ガラスが反応し、遊離シリコンを析出して、ほう珪酸ガラス質の被膜が溶融することが認められた。

そこで、更に本発明者等は、ほう珪酸ガラス質の被膜を Al 溶湯に溶れ難くする方法、すなわちほう珪酸ガラス質被膜が溶融しない方法について検討した。この結果 Al 溶湯に濡れ性の小さい

Si_3N_4 、 BN 、 TiB_2 、 TiO 、 ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ 等のセラミック粉末をほう珪酸ガラス質被膜中に懸濁させたものが Al 溶湯に対し最も濡れ難いことを知見した。この際前記 Al 溶湯に濡れ性の小さいセラミック粉末（以下セラミック粉末という）は、ほう珪酸ガラス質粉末 100 重量部に対して 20 重量部以下の配合が好ましいことが判つた。前記セラミック粉末の配合量を限定する理由はセラミック粉末の配合量が 20 重量部よりも多いと被膜の耐熱性は向上するけれども気密性が劣化し、かつ被膜がはく離しやすくなるため、前記配合量は 20 重量部以下にする必要がある。

次に本発明の非通気性セラミック焼結成形体の製造方法を説明する。

ほう珪酸ガラス質被膜にセラミック粉末を配合・混合する方法としては、セラミック粉末とほう珪酸ガラス質粉末を水、アルコール等の溶媒に懸濁させ、これを反応焼結成形体の表面に刷毛塗り、スプレー掛け、浸し掛け等の方法により塗布し、焼成することにより得られる。本発明の他の 1 つ

の方法によれば、反応焼結成形体の表面に、まず始めに特定成分のほう珪酸ガラス質粉末を水、アルコール等の溶媒に懸濁させたスラリーを塗布し、その後、さらにセラミック粉末を水、アルコール等の溶媒に懸濁させたスラリー又は前記セラミック粉末とほう珪酸ガラス粉末の混合物を溶媒に懸濁させたスラリーを前記ほう珪酸ガラス質粉末を塗布した層の上部にさらに塗布し、その後焼結する。

上記方法によれば、ほう珪酸質ガラス被膜の比較的表面上にセラミック粉末が存在するようになり、濡れ性はさらに改善されるばかりでなく、反応焼結成形体に近い被膜の部分には、セラミック粉末が全く存在せず、反応焼結成形体の基体である SiO_2 又は Si_3N_4 の表面にほう珪酸ガラスと反応して中間化合物を形成し、より強固な結合となり、熱衝撃によるはく離が全くなくなる。

本発明方法によれば、反応焼結成形体の表面は薄い SiO_2 被膜で覆われてはいるが、ほう珪酸ガラス質被膜を施す前に予め反応焼結成形体を酸化

性雰囲気中で焼成して前記 SiO_2 被膜をより成長させてからほう珪酸ガラス質被膜を施すことにより、より強固な被膜を形成させることができる。

本発明によれば、ほう珪酸ガラス質粉末に配合するセラミック粉末の粒径は $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、その理由は $20\mu\text{m}$ より大きいとほう珪酸ガラス質粉末と混合しても十分に均一とならないためである。

本発明によれば焼成温度は、ほう珪酸ガラス粉末が溶解するに十分な温度であれば、一般に軟化点より $300\sim 400^\circ\text{C}$ 高い温度で十分である。焼成の際の雰囲気は酸化性である場合は、高温又は長時間焼成すると発泡現象を生じるので、好ましくなく、非酸化性雰囲気中で焼成することが好ましい。なお酸化性雰囲気中で焼成する際には、反応焼結成形体を予め酸化性雰囲気中で焼成した後に、ほう珪酸ガラス質粉末とセラミック粉末の混合スラリーを塗布、焼成することにより、上記発泡現象を防止することができる。

以下に本発明の実施例について説明する。

実施例 1.

$200\mu\text{m}$ 以下の粒度に調整したほう珪酸ガラス粉末（熱膨張係数 $2.3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 、軟化温度 830°C 、組成 SiO_2 80.2%, B_2O_3 17.9%, K_2O 1.9%）と5重量%のBN粉末（平均粒径 $10.5\mu\text{m}$ ）および5重量%の ZrO_2 粉末（平均粒径 $2.7\mu\text{m}$ ）を含む40重量%水溶液混合泥漿を作成し、これを反応焼結により製造された Si_3N_4 ストークの外表面に約 $2\mu\text{m}$ にスプレー塗布した。これを乾燥後、 1200°C 1時間保持の条件で N_2 雰囲気中で焼成を行ない、アルミニウム低圧構造用ストークを得た。これを $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧条件で圧縮試験を行なつたところ、被膜を施さないストークは $1.7 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 \cdot \text{cm} / \text{H}_2\text{O cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{S})$ の透気度を有していたが、本発明のストークの透気度は $8.8 \times 10^{-9} (\text{cm}^2 \cdot \text{cm} / \text{H}_2\text{O cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{S})$ であり、実際の使用にあつては全く問題がないことがわかつた。またこのストークは溶融 Al に對して耐れ離く、使用後1ヶ月を経た時点でも、継続使用できることがわかつた。

実施例 2

実施例1と同量のほう珪酸ガラス粉末の40重量%水溶液泥漿を作成し、これを反応焼結により製造された Si_3N_4 製保護管に約 $2\mu\text{m}$ にスプレー塗布した。次いで ZrO_2 粉末の40重量%水溶液とほう珪酸ガラス粉末40重量%水溶液の混合泥漿を約 $1\mu\text{m}$ にスプレー塗布した。これを乾燥後、 950°C 30分保持の条件で焼成を行ない、溶融 Al 浸漬用ヒーター保護管を得た。透気度試験により、この保護管の透気性はほとんどないことが確かめられ、また黒鉛ルツボ中で 750°C に加熱した Al 溶湯 5kg 中に浸漬して耐食性を調べたところ、3ヶ月を経過してもほとんど変化は見られなかつた。

比較のため、ほう珪酸ガラス粉末のみで焼成を行なつた保護管を Al 溶湯中に浸漬したところ、浸漬してまもなく保護管の表面に Al が付着するのが観察された。

実施例 3

実施例1と同様の混合泥漿を、あらかじめ酸化性雰囲気中で熱処理した反応焼結 Si_3N_4 製パイプの

外表面に1mm厚にスプレー塗布し、乾燥後1100℃1時間保持の条件で大気雰囲気下で焼成を行なった。得られた被膜にはほとんど発泡現象はみられなかったが、比較のため酸化処理を施さないものへ塗布・焼成を行なったところ、ガラス質被膜に著しい発泡が認められた。

(本発明の効果)

本発明の反応焼結成形体は、通気性が全くなく、かつ繰返しAl₂溶液に浸漬しても被膜がはく離することがなく、Al₂溶液に対する濡れ性が極めて小さいため、耐食性が著しく改善される。

特許出願人 日本道化学工業株式会社

代理人 弁理士 村田 政治

向 弁理士 桑野 拓也